

SADRŽAJ METALA U ZEMLJIŠTU I ODABRANIM BILJKAMA NA JEDNOM SERPENTINTSKOM LOKALITETU (SRBIJA)

Snežana Branković¹, Gorica Đelić¹, Duško Brković², Radmila Glišić¹, Vera Đekić³

Izvod: Cilj ovog rada bio je da se odrede koncentracije 11 metala u zemljишtu i odabranim vrstama biljaka na jednom serpentinitskom lokalitetu u podnožju planine Goč. Koncentracije Ni i Cr u istraživanom zemljisu prelazile su propisane maksimalno dozvoljene koncentracije, granične vrednosti kao i remedijacione vrednosti ovih metala u zemljisu saglasno uredbi i pravilniku Republike Srbije. Takođe, prema pomenutoj uredbi koncentracije Co i Cd su bile iznad graničnih vrednosti za date metale u zemljisu. Biološki apsorpcioni koeficijent veći od jedan za Ni pokazala je vrsta *A. markgraffii*, a za Zn vrsta *E. glabriflora*. Pokazano je da vrsta *A. markgraffii* ima sposobnost hiperakumulacije Ni.

Ključne reči: metali, zemljiste, biljke, akumulacija.

Uvod

Zemljiste predstavlja smešu stena, različitog mineralnog sastava i humusa. Mineralni sastav zemljista se neposredno nasleđuje iz materinske stene ili se formira transformacijom u njemu, uz presudan uticaj izvornih minerala iz supstrata. Hemijski sastav zemljista odgovara geološkoj poglozi od koje zemljiste nastaje.

Biljke su na specifična svojstva zemljista i geološke podloge prilagođene svojim morfo-anatomskim i biohemijsko-fiziološkim osobinama, kao i svojim opštim habitusom. Zahvaljujući sposobnosti viših biljaka da apsorbuju metale (posebno teške metale) i druge polutante iz zemljista, da ih transportuju kroz svoj organizam i akumuliraju na određenom mestu, zasniva se njihova primena u fitoremedijaciji.

Ispitivani lokalitet Kamenjar se nalazi u podnožju planine Goč, u okviru koordinata $74^{\circ} 75' 817''$ N, $48^{\circ} 27' 174''$ E и $74^{\circ} 75' 860''$ N, $48^{\circ} 27' 214''$ E, sa nadmorskom visinom 425-457 m i NW ekspozicijom. Ovaj lokalitet je prekriven jako plitkom skeletnom redzinom na kojoj je formirana asocijacija biljaka *Potentillo-Stipetum pennatae* Mark. 1983 (Marković, 1983.).

Cilj ovog rada bio je da se odredi sadržaj 11 metala u zemljisu i u tri odabrane vrste biljaka (*Alyssum markgraffii* O. E. Schulz, *Alyssum montanum* L. i *Euphorbia glabriflora* Vis.), koje na njemu rastu, kao i da ukaže na sposobnost usvajanja i akumulacije metala od strane proučavanih biljaka.

¹ Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet Kragujevac, Radoja Domanovića 12, Kragujevac, Srbija (pavsnjez@kg.ac.rs);

² Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku, Cara Dušana 34, Čačak, Srbija;

³ Centar za strnu žita, Save Kovačevića 31, Kragujevac, Srbija.

Materijal i metode rada

Biljni materijal je prikupljan po povoljnim vremenskim uslovima pomoću odgovarajućeg pribora. Uzorci celih biljaka su uzimani na mestima njihove najveće brojnosti i pokrovnosti. Istraživanje je rađeno na tri biljne vrste: *Alyssum markgrafii* O. E. Schulz; *Alyssum montanum* L. i *Euphorbia glabriflora* Vis. koje su identifikovane u laboratoriji Instituta za biologiju i ekologiju PMF-a u Kragujevcu, uz pomoć standardnih ključeva za determinaciju biljaka: Jávorka and Csapody (Javorka and Csapody, 1979.), Flora Republike Srbije (Josifović, 1991.) i Flora Evrope (Tutin, 1964.).

Uzorci zemljišta od 2 kg sa dubine do 10cm (Reeves et al., 2007.) su prvo sušeni na vazduhu do vazdušno-suvog stanja, pri čemu su iz zemljišta odstranjeni delovi stena i krupne frakcije. Srednja proba zemljišta je zatim prosejavana na sitima promera 2 mm, a manji uzorci težine 10 g su ponovo prosejavani. Posle sušenja biljnih uzoraka i uzoraka zemljišta (u sušnicu Binder/Ed15053, 24h na temperaturi od 105°C), određena masa pripremljenog materijala (3 g zemljišta i 2 g biljnog materijala) je merena na analitičkoj vagi, nakon čega je sprovedena standardna procedura za pripremanje uzoraka za hemijsku analizu (Wei et al., 2005.).

U zemljištu i uzorcima pripremljenim od celih biljaka, određivane su koncentracije sledećih metala: Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Co i Cr, a njihovo očitavanje rađeno je u Institutu za javno zdravlje u Kragujevcu, korišćenjem Optičke emisione spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES iCAP 6500). Svaki uzorak je očitan u šest ponavljanja. Određivani su srednja vrednost, standardna devijacija i biološki apsorpcioni koeficijent (odnos sadržaja metala u biljci i njegovog sadržaja u zemljištu) (Kabata-Pendias, 2011.). Koncentracije metala u biljnom materijalu i zemljištu izražene su u mg kg⁻¹ suve materije.

Rezultati istraživanja i diskusija

Srednje vrednosti koncentracija ispitivanih elemenata u zemljištu bile su gradirane u sledećem poretku: Mg>Fe>Ni>Ca>Cr>Mn>Co>Pb>Zn>Cu>Cd i kretale su se u rasponu od 2,5 mg Cd kg⁻¹ do 56402,9 mg Mg kg⁻¹ (Tabela 1).

Tabela 1. Sadržaj ispitivanih metala [mg kg⁻¹] u zemljištu i proučavanim biljkama
Table 1. The content of investigated metal [mg kg⁻¹] in the soil and researched plants

Metal Metal	Zemljište Soil	<i>A. markgraffii</i>	<i>A. montanum</i>	<i>E. glabriflora</i>
Ca	706,1±10,4*	5919,4±59,5	13920,0±121,4	3229,2±25,9
Mg	56402,9±178,2	3170,3±61,9	4443,8±44,8	2512,2±32,6
Fe	56233,5±188,5	340,2±8,2	1089,8±23,2	300,6±5,2
Mn	507,1±9,8	32,3±0,4	38,5±0,6	384,4±6,6
Cu	5,0±0,07	2,3±0,02	2,03±0,03	3,0±0,04
Zn	36,3±0,2	32,0±0,5	13,4±1,0	36,4±0,4
Ni	921,9±30,6	3113,5±30,7	39,0±2,6	20,2±0,2
Pb	39,4±0,2	13,4±0,3	1,1±0,04	0,6±0,01
Cd	2,5±0,01	0,2±0,004	0,1±0,009	0,1±0,003
Co	89,4±0,2	3,5±0,07	2,3±0,2	3,3±0,05
Cr	516,4±23,0	5,3±0,08	18,2±0,3	4,8±0,06

*srednja vrednost (n=6) ± standardna devijacija [mg kg⁻¹]

Zemljište proučavanog lokaliteta sadržalo je $706,1 \text{ mg Ca kg}^{-1}$, $56402,9 \text{ mg Mg kg}^{-1}$ i $56233,5 \text{ mg Fe kg}^{-1}$, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima nekih autora (Kastori, 1993.; Ghaderian et al., 2007.; Kabata-Pendias, 2011.). Zemljišta nastala na serpentinitu se karakterišu nedostatakem esencijalnih makronutrijenata (P, N, K), kao i malom dostupnošću Ca u odnosu na Mg. Takođe, ova zemljišta imaju visok sadržaj potencijalno toksičnih elementa kao što su: Fe, Ni, Cr, Co, Mn, Cu (Kabata-Pendias, 2011.).

Sadržaj ispitivanih metala u biljkama bio je različit i zavisio je od biljne vrste i vrste metala. Generalni poredak srednjih vrednosti koncentracija ispitivanih elemenata u proučavanim biljkama bio je: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Proučavane vrste su pokazale manji sadržaj gotovo svih ispitivanih metala u svojim tkivima u odnosu na zemljište (osim sadržaja Ca).

Najveći sadržaji Ca, Mg i Fe zabeleženi su kod vrste *A. montanum* ($13920,0 \text{ mg Ca kg}^{-1}$; $4443,8 \text{ mg Mg kg}^{-1}$; $1089,8 \text{ mg Fe kg}^{-1}$). Kod biljaka koje rastu na ultrabajnim stenama i na zemljištima nastalim na tom tipu geološke podloge utvrđeno je da sadržaj Ca ne prelazi 0,8%, kao i da se sadržaj Mg kreće od 2,67-8,14%. Takođe, utvrđeno je da se normalne vrednosti Fe u biljnim tkivima kreću od $50\text{-}500 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je kritična vrednost ovog metala za neke biljne vrste procenjena na 50 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011.). Dobijeni rezultati pokazuju da vrsta *A. montanum* akumulira više od 2 puta Fe u svojim tkivima od utvrđenih normalnih vrednosti.

U zemljištu proučavanog lokaliteta utvrđeno je $507,1 \text{ mg Mn kg}^{-1}$. Kod vrste *E. glabriflora* utvrđen je najveći sadržaj Mn ($384,4 \text{ mg Mn kg}^{-1}$), a kod vrste *A. markgraffii* najmanji sadržaj ovog elementa ($32,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Prema Adriano (2001.), normalne vrednosti Mn za većinu tipova zemljišta su u granicama $500\text{-}1000 \text{ mg kg}^{-1}$, a prema Kabata-Pendias (2011.) njegov sadržaj u zemljištima širom sveta varira od $411\text{-}550 \text{ mg kg}^{-1}$. Kod većine biljaka, Mn je prisutan u koncentracijama $20\text{-}300 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je toksična vrednost Mn procenjena na $300\text{-}500 \text{ mg kg}^{-1}$ suve materije (Kastori, 1993.). Dobijeni rezultati pokazuju da je kod vrste *E. glabriflora* utvrđen povećani sadržaj Mn.

Prema Kabata-Pendias (2011.), u zemljištima širom sveta koncentracije Cu se kreću u rasponu od $14\text{-}109 \text{ mg kg}^{-1}$. Sadržaj Cu u zemljištu Srbije je promenljiv i njegov ukupni sadržaj je u opsegu od $20\text{-}120 \text{ mg kg}^{-1}$. Sadržaj ovog metala u proučavanom zemljištu je manji od pomenutih vrednosti ($5,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Vrsta *E. glabriflora* sadržala je naviše Cu ($3,0 \text{ mg Cu kg}^{-1}$). Pokazano je da se koncentracija ovog metala u biljkama kreće u proseku od $5\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$, a toksična vrednost Cu je procenjena na $20\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ suve materije (Kastori, 1993.).

U zemljištu proučavanog lokaliteta utvrđeno je $36,3 \text{ mg Zn kg}^{-1}$. Srednja koncentracija Zn u zemljištima širom sveta varira od 60 do 80 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011.), dok se ukupni sadržaj ovog metala u zemljištima širom Srbije kreće u opsegu od $5\text{-}1070 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kastori, 1993.). Vrsta *E. glabriflora* je sadržala naviše Zn ($36,4 \text{ mg Zn kg}^{-1}$), a vrsta *A. montanum* najmanje ($13,4 \text{ mg Zn kg}^{-1}$). Neki autori navode da je koncentracija Zu u biljkama $27\text{-}150 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, dok je toksična vrednost procenjena na $200\text{-}400 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ suve materije (Kastori, 1993.).

U zemljištu proučavanog lokaliteta nastalom na serpentinitskoj geološkoj podlozi utvrđen je visok sadržaj Ni ($921,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Sadržaj Ni u zemljištima širom sveta procenjen je na $13\text{-}37 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2011.), a njegov ukupni sadržaj u zemljištu Srbije varira od $4\text{-}500 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kastori, 1993.). Takođe, Ghaderian i saradnici

(2007.), navode da je ukupna koncentracija Ni u serpentinitskim zemljишima u granicama 500-8000 mg kg⁻¹. Prosečan sadržaj Ni u biljkama u Srbiji iznosi od 0,1-5,0 mg kg⁻¹, dok je toksična vrednost Ni procenjena na 10-100 mg kg⁻¹ suve materije (Kastori, 1993.). Sve proučavane biljne vrste pokazale su veći sadržaj Ni u svojim tkivima (20,2-3113,5 mg Ni kg⁻¹) od prosečog sadržaja ovog metala u biljkama u Srbiji. Takođe, pokazano je da je vrsta *A. markgrafii* hiperakumulator Ni. Visok sadržaj Ni u biljnim tkivima je u vezi sa njegovim povećanim sadržajem u serpentinitskoj geološkoj podlozi i zemljишtu nastalom na ovakom tipu podloge.

Zemljiste proučavanog lokaliteta je sadržalo 39,4 mg Pb kg⁻¹. Sadržaj Pb u zemljishima širom sveta u proseku iznosi 27 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2011.). Prema nekim istraživanjima sadržaj Pb u zemljisu Srbije je varijabilan (što proističe iz varijabilnosti matičnog supstrata) i varira od 0-44 mg kg⁻¹, a najčešće je 0,1-20 mg kg⁻¹ (Kastori, 1993.). Sadržaj Pb u *A. markgrafii* (13,4 mg Pb kg⁻¹) bio je više od 13 puta veći od njegovog sadržaja u drugim dvema proučavanim vrstama. Prema navodima Kabata-Pendias (2011.), sadržaj Pb u biljkama nalazi se u opsegu 0,05-3,0 mg kg⁻¹. Sve ovo ukazuje da vrsta *A. markgrafii* ima veliku sposobnost bioakumulacije Pb.

U zemljishima širom sveta procenjuje se da je sadržaj Cd oko 0,41 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2011.), a u zemljisu proučavanog lokaliteta utvrđeno je 2,5 mg Cd kg⁻¹. Sadržaj Cd u zemljishima Srbije varira u opsegu od 0,01-2,0 mg kg⁻¹ (Kastori, 1993.). U proučavanim biljkama sadržaj Cd se kretao od 0,1-0,2 mg Cd kg⁻¹. Prema navodima Kastori (1993.), prosečan sadržaj Cd u biljkama iznosi od 0,05-0,2 mg kg⁻¹, dok je toksična vrednost Cd procenjena na 3-30 mg kg⁻¹ suve materije.

Zemljiste istraživanog lokaliteta sadržalo je 89,4 mg Co kg⁻¹. Srednja vrednost koncentracije Co u zemljishima širom sveta je 11,3 mg kg⁻¹, dok ga serpentinitска zemljisa sadrže i preko 90 mg kg⁻¹ (Ghaderian et al., 2007.; Kabata-Pendias, 2011.). Najveći sadržaj Co utvrđen je kod vrste *A. markgrafii* (3,5 mg kg⁻¹), a najmanji kod vrste *A. montanum* (2,3 mg kg⁻¹). Utvrđeno je da se koncentracija Co u biljkama kreće u proseku od 0,02-1 mg kg⁻¹, dok je toksična vrednost Co procenjena na 15-50 mg kg⁻¹ suve materije (Kastori, 1993.). Kod proučavanih vrsta istraživanog lokaliteta utvrđeni su sadržaji Co viši od posebnog sadržaja ovog metala u biljkama u Srbiji.

Prosečan sadržaj Cr u zemljishima širom sveta je procenjen na 60 mg kg⁻¹, dok neki autori navode da u zemljishima nastalim na baznim stenama, znači i u zemljishima nastalim na serpentinitima sadržaj Cr premašuje 100 000 mg Cr kg⁻¹ (Ghaderian et al., 2007.; Kabata-Pendias, 2011.). Zemljiste proučavanog lokaliteta sadržalo je 516,4 mg Cr kg⁻¹. Najveći sadržaj Cr utvrđen je kod vrste *A. montanum* (18,2 mg kg⁻¹), najmanji kod vrste *E. glabriflora* (4,8 mg kg⁻¹). Prema Kastori (1993.), prosečan sadržaj Cr u biljkama iznosi od 0,01-0,5 mg kg⁻¹, dok je toksična vrednost Cr procenjena na 5-30 mg kg⁻¹ suve materije. Dobijeni rezultati ukazuju da je sadržaj Cr u proučavanim biljkama bio veći od njegovog prosečnog sadržaja u biljkama u Srbiji (Kastori, 1993.).

Biološki apsorpcioni koeficijent (Tabela 2) veći od jedan utvrđen je kod svih istraživanih vrsta za Ca, kao i za Ni kod vrste *A. markgrafii*, a za Zn kod vrste *E. glabriflora*, što ukazuje da je sadržaj metala u biljnom tkivu veći od njihovih sadržaja u zemljisu.

Tabela 2. Biološki apsorpcioni koeficijent
 Table 2. Biological absorption coefficient

	<i>A. markgrafii</i>	<i>A. montanum</i>	<i>E. glabriflora</i>
Ca	8,384	19,715	4,574
Mg	0,056	0,079	0,045
Fe	0,006	0,019	0,005
Mn	0,064	0,076	0,758
Cu	0,458	0,402	0,588
Zn	0,880	0,370	1,003
Ni	3,377	0,042	0,022
Pb	0,340	0,026	0,015
Cd	0,067	0,038	0,028

Dobijeni rezultati pokazuju da su koncentracije Ni i Cr u istraživanom zemljištu prelazile propisane maksimalno dozvoljene koncentracije, granične i remedijacione vrednosti ovih metala u zemljištu saglasno uredbi i pravilniku Republike Srbije (Službeni glasnik RS, br. 23/94; Službeni glasnik RS, br. 88/2010, prilog 3). Takođe, koncentracije Co i Cd su bile iznad graničnih vrednosti za date metale u zemljištu saglasno pomenutoj uredbi Republike Srbije (Službeni glasnik RS, br. 88/2010, prilog 3).

Obligatne serpentinofite su pokazale najveći sadržaj većeg broja različitih metala, *A. markgrafii* Ni, Pb, Cd i Co, a *E. glabriflora* Mn, Cu i Zn. Kod vrste *A. montanum* je pokazan najveći sadržaj Ca, Mg i Fe. Takođe, rezultati ovog istraživanja pokazuju da vrsta *A. markgrafii* imaju sposobnost hiperakumulacije Ni, a vrsta *E. glabriflora* bioakumulacije Zn.

Zaključak

Rezultati studije pokazuju da su koncentracije Co, Cd, Ni i Cr u istraživanom zemljištu prelazile propisane granične vrednosti, a koncentracije Ni i Cr i maksimalno dozvoljene koncentracije, kao i remedijacione vrednosti ovih metala u zemljištu saglasno uredbi i pravilniku Republike Srbije.

Endemična obligatna serpentinofitska vrsta *A. markgrafii* je akumulirala tri puta više Ni od referentne hiperakumulatorske vrednosti, dok je obligatna serpentinofita *E. glabriflora* pokazala sposobnost bioakumulacije Zn.

Literatura

- Adriano D. C. (2001). Trace element in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer, New York.
- Ghaderian A. M., Mohtadi A., Rahiminejad R., Reeves R. D., Baker A. J. M. (2007). Hyperaccumulation of nickel by two *Alyssum* species from the serpentine soils of Iran. Plant Soil, 293, 91-97.
- Javorka S., Csapody V. (1979). Iconographia Florae parties Austro-Orientalis Europae Centralis. Academiai kido, Budapest.
- Josifović M. (1970). Flora of Serbia I. SAAS, Beograd, 286-31.
- Kabata-Pendias A. (2011). Trace Elements in Soil and Plants (4th Eds.). Boca Raton, CRC press, Washington, D.C.

- Kastori R. (1993). Teški metali i pesticidi u zemljištu Vojvodine. Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
- Marković A. (1983). Fragmenti stepske vegetacije u Šumadiji. Magistrarski rad. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu.
- Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja. Službeni glasnik RS, br. 23/94.
- Reeves R. D., Baker A. J. M., Becquer T., Echevarria G., Miranda Z. J. G. (2007). The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goiás state Brazil. Plant Soil, 293, 107-119.
- Shallari S., Schwartz C., Hasko A., Morel J. L. (1998). Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. The Sci. Tot. Enviro., 209, 133-142.
- Tutin T. G. (1964-1980). Flora Europaea. In: Tutin T. G., Heywood V. H., Burges N. A., Valentine D. H., Walters S. M., Webb D. A. (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa. Službeni glasnik RS, br. 88/2010, prilog 3.
- Wei Sh., Zhou Q., Wang X. (2005). Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals. Environ. Inter., 31, 829-834.

METAL CONTENT IN SOIL AND SELECTED PLANTS ON ONE SERPENTINITE LOCALITY (SERBIA)

Snežana Branković¹, Gorica Delić², Duško Brković³, Radmila Glišić⁴, Vera Dekić⁵

Abstract

The aim of this study was to determine the concentrations of 11 metals in the soil and selected plant species in one serpentinite sites in the foothills of the mountain Goc. The concentrations of Ni and Cr in the investigated soil were above the maximum allowable concentration of substances in the soil, also above limit and remediation values for a given metals in the soil, and also the concentration of Cd and Co were above limit values for a given metals in the soil according to regulation of Republic of Serbia. Biological absorption coefficient higher than one for Ni the species *A. markgraffii*, and for Zn species *E. glabriflora* showed. It was found the species *A. markgraffii* is hyperaccumulator of Ni.

Key words: metals, soil, plants, accumulation.

¹ University of Kragujevac, Faculty of Science Kragujevac, Radoja Domanovića 12, Kragujevac, Serbia (pavsnEZ@kg.ac.rs);

² University of Kragujevac, Faculty of Agronomy Čačak, Cara Dušana 34, Čačak, Serbia;

³ Center for Small Grains, Save Kovačevića 31, Kragujevac, Serbia.